

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-314589
(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl. B29C 45/14
B29C 71/04
B32B 7/12
B32B 25/08
C09J129/14
C09J161/10
// B29K 21:00
B29K105:24
B29L 9:00

(21)Application number : 08-132422 (71)Applicant : BRIDGESTONE CORP
(22)Date of filing : 27.05.1996 (72)Inventor : IIIZUMI SHINGO

(54) MANUFACTURE OF VULCANIZED RUBBER AND SYNTHETIC RESIN COMPOSITE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a composite element of a vulcanized rubber and a synthetic resin by rigidly adhering therebetween to perform its continuity with high safety and high productivity.
SOLUTION: The method for manufacturing a rubber and synthetic resin composite element to inject a synthetic resin material in a mold disposed with a vulcanized rubber molding therein comprises the steps of emitting ultraviolet ray having a wavelength of at most 2,100Å to the contact surface of the molding with the material, forming an adhesive layer made of an adhesive containing mixture of a resol type phenol and an aldehyde modified material of polyvinyl alcohol as a main component, and then injection molding the material in the mold. The amount of the emitted ray is preferably 200 to 80,000mJ/cm² with the wavelength of 2,537Å.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J·P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-314589

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/14			B 2 9 C 45/14	
71/04			71/04	
B 3 2 B 7/12			B 3 2 B 7/12	
25/08			25/08	
C 0 9 J 129/14	J C V		C 0 9 J 129/14	J C V
		審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平8-132422	(71)出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日 平成8年(1996)5月27日	(72)発明者 飯泉 信吾 神奈川県横浜市港北区菊名5-10-21 (74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 加硫ゴムー合成樹脂複合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 加硫ゴムと合成樹脂との強固な接着とその持続性を達成した複合体を、安全性高く、生産性よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 内部に加硫ゴム成形体を配置した金型内に合成樹脂材料を射出するゴムー合成樹脂複合体の製造方法であって、加硫ゴム成形体の合成樹脂材料との接触面に2100Å以下の波長の紫外線照射処理を施し、処理面にレゾール型フェノールとポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合物を主成分とする接着剤からなる接着剤層を形成し、その後、金型内に合成樹脂材料を射出成形することを特徴とする。照射する紫外線の照射光量としては、2537Åの波長において、200～8000mJ/cm²の光量範囲が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内部に加硫ゴム成形体を配置した金型内に合成樹脂材料を射出する工程を含む加硫ゴムー合成樹脂複合体の製造方法であって、該加硫ゴム成形体の合成樹脂材料との接触面に2100Å以下の波長の紫外線照射処理を施し、該加硫ゴム成形体の処理面にレーザー型フェノール樹脂とポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合物を主成分とする接着剤からなる接着剤層を形成し、その後、金型内に合成樹脂材料を射出成形する、ことを特徴とする加硫ゴムー合成樹脂複合体の製造方法。

【請求項2】 前記加硫ゴム成形体が、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種により成形されることを特徴とする請求項1に記載の加硫ゴムー合成樹脂複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明は加硫ゴムと合成樹脂との複合体の製造方法に関し、詳しくは、自動車用サスペンション等に用い得る加硫ゴムと合成樹脂との強固な接着を達成した複合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、エンジニアリングプラスチックなどの機械的強度や耐熱性に優れた熱可塑性樹脂が開発され、その特性及び加工性の点から、金属材料の代替材料として広く用いられ、ゴムー金属複合体に変わるゴムー合成樹脂複合体の応用分野が拡大している。例えば、自動車用サスペンション等に用いられるゴムブッシュ付き金属ロッドもゴムブッシュ付き樹脂製ロッドに変更されつつあり、その他の分野においても、ゴム材料からなる成形体と合成樹脂との複合体が各種の目的で使用され、さらに、接着強度や信頼性に優れたゴムー合成樹脂複合体が要望されている。

【0003】 一般に、ゴムー合成樹脂複合体は、合成樹脂成形体の表面に含塩素系加硫接着剤を塗布した後、未加硫ゴムを当接して加硫接着させる方法により製造されており、加硫工程に要する多大な設備を要することや加硫工程における熱により、合成樹脂成形体が影響を受ける虞があるなどの様々な問題を含んでいた。

【0004】 このため、特開平2-84310号には、前記の如きゴムブッシュ付き樹脂製ロッドの場合に適用しうる方法として、加硫ゴム製の成形体を金型内に配置したのち、金型内に溶融合成樹脂を射出成形する方法なども提案されている。

【0005】 この方法によれば、ゴム材料と合成樹脂材料との接着性を改良するために、加硫ゴム成形体の表面に接着性向上処理、具体的には、表面に溶剤に溶解した

塩素系物質を塗布して表面性状を変化させる塩素化処理を行った後、溶融合成樹脂を射出成形することにより、接着強度と持続性との両立を達成している。

【0006】 この塩素化処理は、塩素をゴム材料に与え得る有機化合物をゴム成形体の表面に塗布して行うのが一般的であり、使用する有機溶剤の大気中へ拡散、有機溶剤に起因する作業従事者の汚染や火災発生等を防止するため多大な設備を要し、設備コストが高くなる等の問題があった。

【0007】 さらに、この塩素化処理がゴム材料自体に影響を与え、ゴム材料に剪断力が加わった場合のクラック発生の起点となる虞があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の技術に鑑みてなされたものであり、ゴムと合成樹脂との接着性に優れた複合体、特に、金属に変わるエンジニアリングプラスチックなどの合成樹脂が適用されるような強固な接着性とその持続性に優れた加硫ゴムー合成樹脂複合体（以下、適宜、ゴムー合成樹脂複合体又は単に複合体と称する）を、安全性高く、生産性良く製造する方法提供を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の複合体の製造方法は、内部に加硫ゴム成形体を配置した金型内に合成樹脂材料を射出する工程を含む加硫ゴムー合成樹脂複合体の製造方法であって、該加硫ゴム成形体の合成樹脂材料との接触面に2100Å以下の波長の紫外線照射処理を施し、該加硫ゴム成形体の処理面にレーザー型フェノール樹脂とポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合物を主成分とする接着剤からなる接着剤層を形成し、その後、金型内に合成樹脂材料を射出成形する、ことを特徴とする。

【0010】 また、本発明の請求項2記載の複合体の製造方法は、前記加硫ゴム成形体が、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種により成形されることを特徴とする。

【0011】 本発明のゴムー合成樹脂複合体の製造方法においては、ゴム成形体の表面に特定波長の紫外線照射処理を施した後、特定の接着剤からなる層を形成するため、ゴム成形体表面に、隣接する接着剤層との親和性が良好な官能基が生成し、前記特定接着剤層を介して加硫ゴム成形体と合成樹脂材料とが均一に、且つ、強固に接着されたゴムー合成樹脂複合体を製造することができる。この作用は明らかではないが、ゴム成形体表面に前記特定波長の紫外線を照射することにより、ゴム材料表面の分子結合が切断され、これに大気中の酸素が結合し、過酸化物構造を経由するなどして、表面にカルボニル基、カルボキシル基、水酸基等の官能基が生成し、表

面の極性が高くなって、隣接して形成される接着剤層との良好な接着性が得られ、該接着剤層を介することによってゴムと合成樹脂との強固な接着が達成されると推定される。従って、従来の製造方法の如く、大規模な製造設備を必要とせず、短時間で、安全に、接着性及びその持続性に優れたゴムー合成樹脂複合体を製造することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のゴムー合成樹脂複合体の製造方法について詳細に説明する。

【0013】ゴムー合成樹脂複合体を構成するゴム成形体は、熱可塑性ゴム、ウレタンゴム、各種の加硫ゴム、微架橋ゴム、エラストマー、プラスチックス等の有機材料、これらの発泡体、及び、これらの混合材料など各種から形成されるが、特に、従来、積層後の加硫接着によらなければ、合成樹脂材料との良好な接着特性が得難かった、予め加硫されたゴム材料、例えば、予め加硫された天然ゴム、イソブレンゴム、ステレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンゴムからなる群より選択される少なくとも1種からなる成形体を用いた場合に、本発明の効果が著しい。これらの成形体は、本発明の特性を損なわない限り、汎用のゴム成分添加剤であるカーボンブラック、シリカなどの充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤、架橋剤等を併用することができる。

【0014】ゴムー合成樹脂複合体を構成するゴム成形体の製造方法としては、公知の製造方法を適用できる。即ち、例えば、モールド加硫による製造方法、プレス加硫、ロートキュア等によりゴムシートを製造し、所定の形状に打抜く製造方法等が挙げられ、汎用のモールド成形、シート状に加工した後の打抜き成形などが適用できる。

【0015】製造工程においては、まず、ゴム成形体表面の接着性を向上するために、表面に紫外線照射処理を施す。

【0016】紫外線照射処理は、ゴム成形体を構成するゴム材料表面に表面改質を施すために行われ、照射した光がゴム材料の構成分子に吸収され、吸収されたエネルギーが化学結合を切断しうる大きさもつことが必要である。このため、波長の短い（即ち、エネルギーの大きい）領域を利用することが好ましく、その意味では紫外線、X線、γ線等を用いることができるが、安全性や設備コストの観点から、紫外線を採用するものである。

【0017】ゴム材料の改質に用いられる紫外線は、遠紫外線領域の短波長光、即ち、波長2100Å以下のものであることを要し、1700～2100Å、さらに1700～1900Å程度の波長光を主な作用波長としても紫外線を用いることが好ましい。このような紫外線を照射して、化学変化を生起させ、軟質板材料の表面にカルボニル基、カルボキシル基、水酸基などの接着剤と

の親和性を有する官能基を生成させるものであるが、照射する光量としては、例えば、2537Åの波長の場合、200～80000mJ/cm²の光量範囲とすることが好ましく、1000～60000mJ/cm²の光量範囲とすることがさらに好ましい。紫外線照射の光量が200mJ/cm²未満であると改質が不十分で所望の接着強度を得られず、80000mJ/cm²を超えると軟質板材料自体を劣化させる虞があるため、いずれも好ましくない。

【0018】紫外線の照射光量は、1849Åの波長の光は常法で測定できないため、2537Åの波長の光を測定して代用する。紫外線の光量は紫外線照度計（モデルUVR-2436、センエンジニアリング社製）などを用いて常法により測定しうる。

【0019】これらの表面処理にあたっては、ゴム成形体の表面に予め、洗浄、脱脂などの前処理を施すことができるが、本発明に係る紫外線照射処理においては、これらの前処理を施さなくとも所望の処理効果が得られ、前処理における脱脂用の有機溶剤の使用も省略することができ、環境的にも好ましい。

【0020】次に、このゴム成形体の被処理面に、接着剤を用いて接着剤層を形成する。接着剤層は、前記ゴム成形体の表面処理した面に塗布、乾燥して形成することができる。

【0021】ここで接着剤層の形成に用いる接着剤は、レゾール型フェノール樹脂とポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合物を主成分とする接着剤である。本発明におけるレゾール型フェノール樹脂とは、ホルムアルデヒドとフェノール類とをアルカリ触媒の存在下で反応させて得られるものであり、ここで、フェノール類とは、フェノール及びその誘導体、例えば、キシレン、レゾールシノール等が挙げられる。本発明においてレゾール型フェノール樹脂としては、特に、フェノールとレゾールシノールとの混合物とホルムアルデヒドとの共縮合物であるレゾール型フェノール・レゾールシノール樹脂が好ましく用いられる。このレゾール型フェノール・レゾールシノール樹脂において、フェノールとレゾールシノールとの混合割合は、モル比で75：25～95：5、特に、85：15～95：5であることが好ましい。

【0022】一方、ポリビニルアルコールのアルデヒド変成物とは、ポリビニルアルコールとアルデヒド化合物との反応によって得られるものであり、例えば、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等が挙げられ、特に、ポリビニルブチラール樹脂が好ましい。

【0023】本発明において、このレゾール型フェノール樹脂とポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合比は、重量比で、75：25～99：1、特に、85：15～97：3であることが好ましい。

【0024】接着剤層形成のための接着剤には、前記のほか、溶剤、顔料、沈降防止剤などを添加することができるが、これらの添加成分は、接着剤全重量に対して85重量%以下であることが好ましい。

【0025】接着剤層は、ゴム成形体の紫外線照射処理面に前記接着剤組成物を常法により塗布、乾燥することによって形成することができるが、形成される接着剤層の厚さには特に制限はなく、ゴム成形体の形状、寸法、製造条件、要求される接着強度などの特性により、適宜決定することができる。

【0026】かくして、紫外線照射処理及び接着剤層の形成を行ったゴム成形体を所定の金型内に配置して、常法に従って、加熱溶融した合成樹脂を射出して一体成形する。

【0027】ここで射出される合成樹脂材料としては、射出成形が可能な合成樹脂であれば特に制限はなく、熱可塑性合成樹脂、それをマトリックスとするFRP等の各種の材料を挙げることができる。具体的には、例えば、ポリアミド樹脂、ABS樹脂、アセタール樹脂、(メタ)アクリル酸樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ホリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられ、これらのうち、ポリアミド樹脂、特に、主鎖構造にアミド基を有する、ナイロン6、11、12、66、610等のポリアミド樹脂を主成分とするものが好ましい。これらの合成樹脂は、本発明の性能を損なわない限りにおいて、特性向上のために、補強材、無機フィラー等の各種添加剤、他の熱可塑性樹脂、ゴム成分などを添加して用いることができる。

【0028】射出成形し、金型より離型した後のゴム-合成樹脂複合体は、加硫ゴム-合成樹脂界面の接着強度をより向上させるために、離型後、直ちに加熱処理することが好ましい。この加熱処理は、加硫ゴム-合成樹脂複合体をオーブンに入れて、環境温度90~140°Cで30~120分間行なうことが好ましく、特に、120°C、30分間程度が好適である。

【0029】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこの実施例には制限されるものではない。

【0030】(実施例1) 下記表1に示す配合のゴム組成物を用いて加硫ゴム成形体を作成し、図1に示す如きゴム-合成樹脂複合体10として、JIS K 6256(93年版)において規定される丸型の複合体10を作成した。この複合体10は、2枚の合成樹脂からなる円板12の間にゴム板14が配置されて構成される。

【0031】このゴム-合成樹脂複合体10は、以下のように製造した。

【0032】

【表1】

配合処方	(重量部)
天然ゴム	50
スチレンブタジエンゴム	50
カーボンブラックHAF	20
酸化亜鉛	5
アロマオイル	5
ステアリン酸	1
加硫促進剤 ¹⁾	1
硫黄	1.5

1) ジベンゾチアジルジスルフィド

【0033】板状ゴムの製造

上記表1に記載の配合のゴム組成物を加硫し、ゴム板14を成形した。

【0034】ゴム板の表面処理

得られたゴム板14の表面に、以下の条件で短波長紫外線を照射した。

【0035】(紫外線照射条件)

使用光源：低圧水銀灯(200W、グリッドタイプ)

照射距離：ランプ管壁より20mm

照射時間：1000秒

紫外線照度計(モデルUVR-2436、センエンジニアリング社製)により測定した水銀灯照射強度は10mW/cm²であり、実施例1の2537Åにおける紫外線光量は、10000mJ/cm²であった。

【0036】接着剤層の形成

下記配合のレーザル型フェノール樹脂とポリビニルアルコールのアルデヒド変成物との混合物を主成分とする接着剤組成物を配合し、前記ゴム板14の紫外線照射面に約5~10μmの厚さに塗布し、乾燥して接着剤層16を形成した。

【0037】射出成形工程

前記接着剤層16を形成したゴム板14を金型内に配置、ポリアミド樹脂として十分な予備乾燥を施したナイロン66(CM-3001N:商品名、東レ(株)製)を用いて射出成形し、図1に示す如き加硫ゴム板14とポリアミド樹脂12からなるゴム-合成樹脂複合体10試験片を製造して、本発明品1とした。

【0038】(実施例2) 加硫ゴム板14の表面に、塩素系有機溶剤を用いて蒸気脱脂処理を施した後、紫外線照射処理を行った他は、実施例1と同様にしてゴム-合成樹脂複合体を得て本発明品2とした。

【0039】(実施例3) 紫外線の照射時間を100秒とした他は、実施例1と同様にしてゴム-合成樹脂複合体を得て本発明品3とした。実施例3の紫外線光量は、10000mJ/cm²であった。

【0040】(実施例4) 紫外線の照射時間を100分

間とした他は、実施例1と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て本発明品4とした。実施例4の紫外線光量は、 60000mJ/cm^2 であった。

【0041】(比較例1)紫外線照射処理を行わなわず、下記に示す表面処理を行った他は、実施例1と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て比較品1とした。

【0042】ゴム板の表面処理

得られたゴム材料からなるゴム板14表面に、塩素系化合物であるトリクロロイソシアヌル酸の 3.5 ± 0.5 重量%酢酸エチル溶液を刷毛にて塗布し、自然乾燥をさせて塩素化処理を行った。

【0043】(比較例2)紫外線照射処理を行わなはず、前記比較例1におけると同様の塩素化処理を行った他は、実施例2(塩素系有機溶剤による蒸気脱脂の前処理を行う)と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て比較品2とした。

【0044】(比較例3)紫外線の照射時間を15秒とした他は、実施例1と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て比較品3とした。比較例3の紫外線光量は、 150mJ/cm^2 であった。

【0045】(比較例4)紫外線の照射時間を150分間とした他は、実施例1と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て比較品4とした。比較例4の紫外線光量は、 90000mJ/cm^2 であった。

【0046】(比較例5)紫外線の照射条件を下記のように変更し、中～長波長領域の紫外線を照射した他は、実施例1と同様にしてゴムー合成樹脂複合体を得て比較

品5とした。比較品5の 2537\AA における紫外線光量は、 10000mJ/cm^2 であった。

【0047】ゴム板の表面処理

得られたゴム板表面に、以下の条件で中～長波長紫外線(主な作用波長 3650\AA)を照射した。

【0048】(紫外線照射条件)

使用光源：高圧水銀灯(200W、グリッドタイプ)

照射距離：ランプ管壁より 20mm

照射時間：1000秒

ゴムー合成樹脂複合体の性能評価

(常態接着性) 得られたゴムー合成樹脂複合体を1週間、常温に放置し、その後、JIS K6256に準拠した接着試験を行った。合成樹脂表面に残留、付着したゴム破壊の割合を求め、結果を表2に示す。R100は、ゴム破壊の割合が100%で、接着が良好であることを示し、例えば、R50は、ゴム破壊の割合が50%で、残りの50%は界面剥離が起きたことを意味する。数値の大きい方が接着性が良好であると評価する。

【0049】(接着の耐久性) 前記常態接着性評価において、良好な接着性を示した本発明1～4と比較例4について、硬質板の外側に図2に示すような金具18、19を固定し、金具19のみを剪断方向に歪み±20%、周波数3Hzで繰り返し変形を与え、接着面に亀裂が発生するまでの寿命を測定した。結果を下記表2に示す。

【0050】

【表2】

		本発明品1	本発明品2	本発明品3	本発明品4
製造条件	前処理	—	溶剤脱脂	—	—
	接着性向上処理	紫外線照射 [10000]	紫外線照射 [10000]	紫外線照射 [1000]	紫外線照射 [60000]
評価結果	接着性 (常態接着性)	R100	R100	R100	R100
	接着の耐久性	100万回以上	100万回以上	100万回以上	100万回以上
		比較品1	比較品2	比較品3	比較品4
製造条件	前処理	—	溶剤脱脂	—	—
	接着性向上処理	塩素化処理	塩素化処理	紫外線照射 [150]	紫外線照射 [90000]
評価結果	接着性 (常態接着性)	R60～80	R100	R50～70	R80～80
	接着の耐久性	—	30万回で 亀裂発生	—	R20～30

*1: []内は紫外線照射における照射光量(mJ/cm^2)を表す。

*2: 中～長波長紫外線(主な作用波長 3650\AA)照射

【0051】前記表2に明らかな如く、本発明の製造方法により得られた本発明1～4のゴムー合成樹脂複合体は、常態接着性、接着の耐久性のいずれも優れていることがわかった。一方、接着向上のための前処理として紫外線照射処理を行わぬ塩素化処理を行った比較例1及び2のうち、溶剤脱脂処理と塩素化処理とを併用した比較

品2のゴムー合成樹脂複合体は接着性は十分であったが、繰り返し歪みを与える耐久性試験において、30万回程度の繰り返しにおいて塩素系化合物で処理した加硫ゴム表面層の破壊に起因するとみられる亀裂の発生が見られ、接着の耐久性が不十分であることがわかった。また、紫外線照射処理を行っても、紫外線照射光量が本発

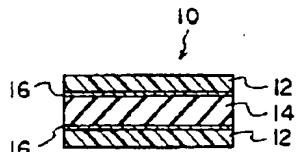
明の範囲外であった比較品3及び4は、ゴム板と合成樹脂との接着力が不十分であった。また、照射した紫外線の波長が中～長波長である比較品5も、また、接着性が不十分であった。

【0052】

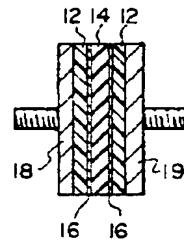
【発明の効果】以上のお説明から明らかにごとく、本発明のゴムー合成樹脂複合体の製造方法によれば、加硫ゴム成形体と合成樹脂材料との接着性に優れたゴムー合成樹脂複合体を、過大な設備を必要とせず、安全性高く、生産性良く製造することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1.⁶
C 0 9 J 161/10
// B 2 9 K 21:00
105:24
B 2 9 L 9:00

識別記号 庁内整理番号
J E S

F I
C 0 9 J 161/10

技術表示箇所

J E S